

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 612 358** <sup>(11)</sup> <sup>(13)</sup> **C2**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
(51) МПК  
G01N 27/333 (2006.01)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: действует (последнее изменение статуса: 17.03.2017)  
Пошлина: учтена за 3 год с 12.08.2017 по 11.08.2018

(21)(22) Заявка: 2015133697, 11.08.2015(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
11.08.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.08.2015

(43) Дата публикации заявки: 17.02.2017 Бюл. № 5(45) Опубликовано: 07.03.2017 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU2034289C1, 30.04.1995.  
RU2470289C1, 20.12.2012. SU1608556A,  
23.11.1990. SU1075135A, 23Ю02Ю1984.  
SU676918Ф, 01.08.1979. JPH0526839A,  
02.02.1993.

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
УрФУ, Центр интеллектуальной  
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Марков Вячеслав Филиппович (RU),  
Зарубин Иван Владимирович (RU),  
Маскаева Лариса Николаевна (RU),  
Зарубина Нина Викторовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина" (RU)

**(54) ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ СЕНСОРНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ СВИНЦА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

(57) Реферат:

Полупроводниковый сенсорный элемент для определения ионов свинца в водном растворе содержит в качестве чувствительного материала тонкую пленку сульфида свинца, допированную йодом и нанесенную на диэлектрическую подложку. Формирование пленки осуществляется путем ее осаждения из реакционной смеси, содержащей соль свинца, тиомочевину, трехзамещенный лимоннокислый натрий, гидроксид аммония, йодид аммония. Изобретение обеспечивает возможность получения полупроводникового сенсорного элемента на основе пленки сульфида свинца, допированной йодом, для селективного определения ионов свинца в водных растворах, характеризующегося высокой чувствительностью и динамичностью отклика, хорошей воспроизводимостью результатов, а также доступностью получения. 2 н.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл.

Изобретение относится к аналитическому приборостроению, а именно к созданию устройств для определения ионов свинца в водных растворах на основе полупроводниковых чувствительных материалов, и может быть использовано для

разработки полупроводниковых сенсорных элементов, что позволит решить ряд технологических и экологических задач, таких как: анализ природных и сточных вод; контроль качества продуктов питания в пищевой промышленности, определение содержания свинца в моче при медико-биологических исследованиях.

В настоящее время известно несколько разновидностей детекторов ионов свинца в водных растворах, полученных различными способами. Это, в первую очередь, пленочные свинец-селективные электроды и мембраны на основе сложных композиционных материалов. Например, пленка, содержащая в своем составе поливинилхлорид, дибутилфталат и триоксид молибдена, имеет чувствительность  $29 \pm 2$  мВ/рС<sub>Pb</sub><sup>2+</sup> в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л и характеризуется достаточной селективностью в присутствии ионов щелочных, щелочноземельных и переходных металлов [1]. Однако сенсоры на основе указанного композиционного материала требуют весьма трудоемких методов изготовления с использованием высокотемпературных и вакуумных технологий.

Для изготовления свинец-селективных мембран широко используются вещества органической природы. Например, мембрана на поливинилхлоридной матрице, состоящая из 1,8-бис[2-(дифенилфосфинилметил)фенокси]-3,6-диоксаоктана, дибутилфталата и тетраakis-(4-фторфенил)борат калия, обладает чувствительностью к свинцу  $29 \pm 2$  мВ/рС<sub>Pb</sub><sup>2+</sup> в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л [2].

Также известна мембрана ионоселективного электрода для определения свинца, в состав которой в качестве активного компонента входят диамида дипиколиновой (2,6-пиридиндикарбоновой) кислоты, в качестве пластификатора - диоктил себагинат, а в качестве липофильной добавки - хлорированный дикарболлид кобальта [3]. Предлагаемый электрод имеет высокую механическую и химическую стойкость, а также хорошую селективность к ионам свинца в присутствии меди, цинка и кадмия. Однако для изготовления материала мембраны необходимо провести предварительный синтез ряда сложных органических соединений.

Использование свинец-селективного электрода на основе мисфитного соединения (PbS)<sub>1.18</sub>TiS<sub>2</sub>, полученного синтезом в откаченных до  $10^{-5}$  торр кварцевых ампулах при 800°C в течение 10 дней, позволяет определять свинец в водных растворах до концентрации  $5.6 \cdot 10^{-6}$  М с чувствительностью  $26 \pm 2$  мВ/рС<sub>Pb</sub><sup>2+</sup>. Однако процесс изготовления сенсорного материала очень длителен и требует достаточно глубокого вакуума [4].

Известен свинец-селективный электрод на основе смеси сульфидов свинца и серебра. Смесь PbS-Ag<sub>2</sub>S получали следующим образом: сульфиды осаждали совместно из 0.1 М водных растворов нитратов действием избытка Na<sub>2</sub>S с последующим промыванием водой декантацией до отрицательной реакции на сульфид-ионы и высушиванием при 368-378 К. Шихту для прессования готовили растиранием указанной выше смеси сульфидов до размера зерен 10-20 мкм. Ионоселективные мембраны получали прессованием смеси при давлении 4-5 т/см<sup>2</sup> в течение 2 минут с нагреванием до 498 К. Последующий отжиг мембран проводили при 598-698 К на протяжении 3-5 часов в атмосфере сероводорода или аргона. Электроды представляли собой мембрану диаметром 10 мм и толщиной 2 мм, вклеенную эпоксидной смолой в пластиковый корпус с электродом сравнения. Описанный свинец-селективный электрод отличается сложной многостадийной технологией изготовления, которая требует специального оборудования. Сенсоры на его основе имеют чувствительность до  $10^{-6}$  моль/л [5].

Также известен состав халькогенидной стеклянной мембраны свинец-селективного электрода, состоящей из смеси PbS, AgI и GeS<sub>2</sub>. Получение материала мембраны происходит в запаянных ампулах с остаточным давлением  $10^{-2}$  Па при температуре 1300 К в течение 24 часов. Охлаждение проводят посредством закалки расплава со скоростью 100 К/с. Из полученных слитков нарезают плоскопараллельные диски (мембраны) толщиной от 1 до 5 мм, которые вклеивают в корпус электрода. Полученные таким образом халькогенидные стеклянные электроды на основе стекол системы "сульфид свинца - йодид серебра - дисульфид германия" имеют широкий диапазон измеряемых концентраций ионов свинца вплоть до  $10^{-6}$  моль/л. Однако, как указано выше, для смеси PbS и Ag<sub>2</sub>S [5] синтез материала электрода весьма трудоемок и требует использования высокотемпературных нагревательных печей [6].

Известен свинец-селективный электрод на основе тонкой пленки, состоящей из композиции Pb-Ag-I-As-S. Халькогенидную массу получали из высокочистых элементов при температуре 1000 К в запаянных кварцевых ампулах с остаточным

давлением  $10^{-2}$  Па в течение 5-10 часов. Затем полученную массу лазерным пульсационным осаждением наносили на кварцевую подложку. Осаждение проводили в среде азота при комнатной температуре, чтобы исключить окисление пленки. Толщина осажденных слоев находилась в пределах от 100 до 1000 нм. Рассматриваемые сенсорные элементы на основе халькогенидных стекол имеют отклик к ионам свинца в водном растворе в области концентраций  $10^{-1} \div 10^{-7}$  моль/л. Время отклика составляет от 1,0 до 1,5 минут в области концентраций  $10^{-5} \div 10^{-7}$  моль/л и от 10 до 30 с в концентрационном интервале  $10^{-1} \div 10^{-4}$  моль/л. Максимальная чувствительность сенсора составила 27-29 мВ/рС<sub>Pb</sub><sup>2+</sup> при пределе обнаружения свинца  $10^{-7}$  моль/л [7]. Однако свинец-селективный электрод на основе халькогенидного стекла Pb-Ag-I-As-S имеет чувствительность в относительно узком диапазоне концентраций ионов свинца, а также трудоемкую многооперационную процедуру изготовления сенсорного материала, требующую использования сложного технологического оборудования.

Таким образом, перед авторами стояла задача в разработке полупроводникового сенсорного элемента на основе гидрохимически осажденной пленки сульфида свинца, допированной йодом, для селективного определения ионов свинца в водных растворах, характеризующегося высокой чувствительностью, более низким пределом обнаружения, хорошей воспроизводимостью результатов, а также в использовании относительно простого и доступного способа изготовления материала сенсорного элемента по сравнению с аналогами. На сегодняшний день неизвестны такие сенсорные элементы для анализа водных сред, получаемых гидрохимическим осаждением.

Решение поставленной задачи достигается следующим образом. Способ получения полупроводникового сенсорного элемента заключается в том, что чувствительный слой формируют в одну стадию путем химического осаждения в реакторе из молибденового стекла на диэлектрическую подложку из реакционного раствора, содержащего (моль/л): соль свинца -  $0.02 \div 0.20$ ; цитрат натрия -  $0.10 \div 0.30$ ; тиомочевину -  $0.20 \div 0.40$ ; гидроксид аммония -  $2.50 \div 4.00$ ; йодид аммония -  $0.05 \div 0.25$ , при температуре 343-368 К и времени осаждения от 45 до 120 минут.

Процесс осаждения проводили при температуре 343-368 К в течение 45-120 мин. При этом на подложке образуется пленка, фазовый состав которой соответствует сульфиду свинца. Осаждение основано на реакции гидролитического разложения тиомочевины в щелочной среде с образованием сульфид-ионов, которые впоследствии связываются с ионами свинца. Введение в реакционный раствор комплексообразующего агента - трехзамещенного лимоннокислого натрия - замедляет скорость протекания реакции образования сульфида свинца за счет образования дополнительных прочных комплексов ионов свинца с цитрат-ионами [8], что обеспечивает синтез пленок толщиной до 600 нм. Среда реакционного раствора задается гидроксидом аммония. Введенный в реакционную смесь йодид аммония легируют пленку ионами I<sup>-</sup>. Установлено, что введенная добавка влияет на морфологию и текстуру пленки.

Данное влияние основано на явлении суперкомпенсации основных носителей заряда полупроводниковой пленки, имеющим место при допировании халькогенидов свинца галогенами. Вероятно, при допирующем действии галогенидов существует определенный механизм, благодаря которому материал приближается к собственному типу проводимости. При введении электроактивной примеси, в частности йода, может значительно возрастать концентрация собственных дефектов (например, вакансий свинца), компенсирующих действие вакансий примеси [9]. Это обеспечивает более высокую чувствительность материала к адсорбционно-поверхностным явлениям.

При варьировании концентраций компонентов реакционной смеси удалось получить слои с максимальной чувствительностью к ионам свинца в водном растворе. В таблице 1 приведены результаты чувствительности к ионам свинца в растворе пленок PbS, синтезированных из реакционной смеси при варьировании ее компонентного состава и условий осаждения.

Таблица 1

Условия процесса:	Примеры									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Состав раствора, моль/л:										
Соль свинца	0,02	0,02	0,15	0,10	0,10	0,20	0,20	0,02	0,10	0,15
Цитрат натрия	0,25	0,25	0,30	0,10	0,20	0,15	0,20	0,10	0,30	0,30
Тиомочевина	0,20	0,20	0,10	0,20	0,40	0,20	0,20	0,10	0,20	0,30
Гидроксид аммония	3,00	4,00	4,00	3,00	2,50	2,50	3,00	4,00	4,00	4,00
Йодид аммония	0,05	0,20	0,10	0,05	0,05	0,10	0,20	0,10	0,20	0,05
Время осаждения, мин	45	90	120	110	90	120	60	45	120	60
Температура, К	313	363	343	353	298	343	353	323	298	363
Чувствительность, мВ/рС <sub>РЬ</sub> <sup>2+</sup>	24	38	23	29	18	35	25	21	17	29

Из приведенной таблицы видно, что наибольшая чувствительность к ионам свинца в водном растворе получена при условиях осаждения, соответствующих примеру 2. Также стоит отметить, что введение в реакционный раствор ионов йода во всех случаях дает положительную динамику увеличения чувствительности (примеры 2, 6, 10). Варьирование времени и температуры осаждения, а также концентраций основных компонентов реакционной смеси не однозначно влияют на чувствительность сенсорного элемента на основе сульфида свинца к ионам свинца в водном растворе.

Работоспособность сенсорного элемента на основе пленки сульфида свинца проверяли путем измерения чувствительности его к ионам свинца в воде. Для этого определяют ЭДС электрохимической ячейки вида:

$\text{Ag, AgCl} \mid \text{KCl}_{\text{нас.}} \mid \text{исследуемый р-р} \mid \text{сенсорный элемент (PbS)}.$

Значение разности потенциалов электродной пары измерялось универсальным мультиметром. Рабочие (модельные) растворы в диапазоне концентраций от  $1.5 \cdot 10^{-2}$  до  $1.5 \cdot 10^{-8}$  моль/л готовили методом последовательного разбавления исходного раствора нитрата свинца.

Проведенные исследования данных сенсорных элементов показали наличие отклика к ионам свинца во всем диапазоне концентраций модельных растворов. На фиг. 1 представлена электродная функция сенсорного элемента на основе сульфида свинца, допированного йодом.

Угловой коэффициент свинцовой функции равен 38 мВ/ΔpC.

Важной характеристикой для практического использования полупроводникового сенсорного элемента, полученного по заявленному способу, является полнота регенераций чувствительного элемента, изготовленного на его основе, после предыдущего измерения путем выдержки в течение 10-30 минут в дистиллированной воде. Это определяет его такое важное свойство, как многократный характер использования.

Исследуемые сенсорные элементы обладают достаточно малым временем установления потенциала, составляющее 25-30 секунд, и дрейфом потенциала в течение 15 суток не более ±2 мВ.

Коэффициенты селективности сенсорного элемента по отношению к свинцу в присутствии меди, никеля и цинка составили 1.27, 0.22 и 0.44 соответственно. Данные значения указывают на то, что мешающее влияние на свинцовую функцию оказывает только ионы меди.

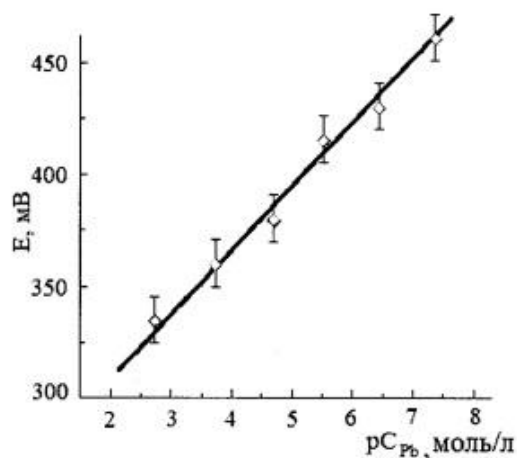
Таким образом, полупроводниковый сенсорный элемент на основе пленки сульфида свинца, допированной йодом, полученной по сравнительно простой гидрохимической технологии, обладает максимальной чувствительностью и избирательностью к ионам свинца в водных растворах и может быть применен для анализа технологических вод, сбросов гальванических производств и экологического мониторинга природных водных объектов.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Состав мембраны ионоселективного электрода для определения ионов свинца. Патент RU 2470289. Подвальная Н.В., Захарова Г.С. 2012.

2. Мембрана свинец-селективного электрода. Патент RU 2054666, Пятова Е.Н., Копытин А.В., Ильин Е.Г., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю., Цветков Е.Н., Буслаев Ю.А. 1996.

3. Состав мембраны ионоселективного электрода для определения ионов свинца. Патент RU №2315988, МПК G01N 27/333, 2008. Кирсанов Д.О., Рудницкая А.М., Бабаин В.А., Полюлин Е.Н., Легин К.А., Легин А.В., Селезнев Б.Л. 2008.
4. Свинец-селективный электрод на основе мисфитного соединения  $(\text{PbS})_{1.18}\text{TiS}_2$ . / Т.В. Великанова, А.Н. Титов, Н.Н. Шишминцева // Журнал аналитической химии. - 2000. - Т. 55. - №11. - С. 1172-1175.
5. Свинец-селективные электроды на основе сульфидов свинца и серебра / Ю.В. Власов, Ю.Е. Ермоленко, О.А. Исхакова // Журнал аналитической химии. - 1979. - Т. - XXXIV. - №8. - С. 1522-1526.
6. Состав халькогенидной стеклянной мембраны электрода для определения ионов свинца. Патент RU 2034289. Власов Ю.Г., Бычков Е.А., Легин А.В. 1995.
7. Yu. Mourzina, M.J. Schöning, J. Schubert, W. Zander, A.V. Legin, Yu.G. Vlasov, P. Kordos, H. Lüth / A new thin-film Pb microsensor based on chalcogenide glasses // Sensors and Actuators B. - 2000. - V. 71. - P. 13-18.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии // изд. Химия, М., 1971, с. 268.
9. Особенности самокомпенсации донорного действия галогенов в теллуриде свинца / Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И., Дереза А.Ю. // ФТП. - 1985. - Т. 19. - В. 10. - С. 1857-1860.



Фиг. 1. Концентрационная  
зависимость отклика  
тонкопленочного сенсорного  
элемента на основе PbS к  
ионам свинца

#### Формула изобретения

1. Сенсорный элемент для определения ионов свинца в водных растворах, включающий диэлектрическую подложку с нанесенной пленкой PbS, допированной йодом, толщиной до 600 нм.
2. Способ получения полупроводникового сенсорного элемента заключается в том, что чувствительный слой формируют в одну стадию путем химического осаждения в реакторе из молибденового стекла на диэлектрическую подложку из реакционного раствора, содержащего (моль/л): соль свинца -  $0.02 \div 0.20$ ; цитрат натрия -  $0.10 \div 0.30$ ; тиомочевину -  $0.20 \div 0.40$ ; гидроксид аммония -  $2.50 \div 4.00$ ; йодид аммония -  $0.05 \div 0.25$ , при температуре 343-368 К и времени осаждения от 45 до 120 минут.